

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Hiroshi ARAKAWA) Group Art Unit: Not Assigned
)
Application No.: Not Assigned) Examiner: Not Assigned
)
Filed: January 22, 2004)
)
For: LITHIUM ION SECONDARY)
BATTERY AND DESIGN METHOD)
THEREOF)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:


Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2003-032523, filed February 10, 2003, for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: January 22, 2004

By: 
James W. Edmondson
Reg. No. 33,871

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

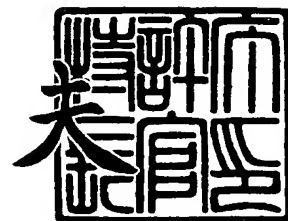
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 5 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 2 5 2 3]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 023299TA

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 2/12
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 荒川 洋

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097009

【弁理士】

【氏名又は名称】 富澤 孝

【連絡先】 0 5 2 - 2 1 8 - 7 1 6 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100098431

【弁理士】

【氏名又は名称】 山中 郁生

【選任した代理人】

【識別番号】 100105751

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡戸 昭佳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042011

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出するための安全機構を備えるリチウムイオン二次電池において、

前記安全機構は、内部短絡が発生する以前に作動して電池内部で発生した電解液の分解ガスを外部に放出することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載するリチウムイオン二次電池において、

前記安全機構は、内部短絡が発生する 10 秒以上前に作動することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載するリチウムイオン二次電池において、

前記安全機構は、設定圧力に達すると開弁する安全弁であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】 請求項 3 に記載するリチウムイオン二次電池において、

前記安全弁の開弁圧は、内部短絡が発生する 10 秒以上前に開弁するように設定されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 に記載するいずれか 1 つのリチウムイオン二次電池において、

電池内に注入する電解液の量が、過充電時における単位時間当たりの分解ガスの発生量に関する変極点が現れる液量以上に設定されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】 請求項 1 から請求項 5 に記載するいずれか 1 つのリチウムイオン二次電池において、

車両用の電池として使用されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出する

ための安全機構を備えるリチウムイオン二次電池に関する。さらに詳細には、安全機構の作動時期を制御することにより安全性を高めたリチウムイオン二次電池に関するものである。特に、車両用の電池として使用するのに好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電池に対し高出力化および高エネルギー化が要求されており、リチウムイオン二次電池が広く使用されている。特に、自動車用バッテリーのように高エネルギー密度が求められる電池としては、リチウムイオン二次電池が有望視されている。このリチウムイオン二次電池は、密閉された電池ケース内に、セパレータを介して正極と負極とを対向させて配置し、それら正極と負極との間に電極反応を生じさせて電流を取り出している。

【0003】

万が一システムの制御破綻等で、リチウムイオン二次電池が過充電状態となって通常以上に電荷が蓄積された場合などには、電池材料の化学反応、特に電解液の分解で発生したガスが、電池容器内に充満してしまう。このため、図9に示すように、電池容器内の内圧が上昇する。さらに、化学反応の進行による反応熱、および充電電流によるジュール熱などでさらに温度が上昇する。そうすると、セパレータのシャットダウン効果によりセパレータの目が詰まってしまい、リチウムイオンがセパレータを通過することができなくなる。そのため、内部抵抗が高くなり、図9に示すように、電圧が急上昇する。そして、内部温度がセパレータの耐熱温度を超えると、セパレータが溶断して内部短絡が発生する。

【0004】

なお、図9には、シャットダウンと内部短絡とがほぼ同時に起こる場合を例示したが、図10に示すように、シャットダウンが起こってから少し時間が経過して内部短絡が起こる場合もある。そして、シャットダウンが起こってから内部短絡が起こるまでの時間は、過充電時の電流が小さいほど長くなる。

【0005】

このように過充電状態になり異常電流が流れると良くないので、過充電状態に

なり異常電流が流れないように、電子制御回路が電池パック内に組み込まれている。すなわち、規定された容量以上に充電された場合、電子制御回路が異常を検出して、充放電回路を開いて電流を停止するようになっている。さらに、この電子制御回路が故障した場合であっても、電池ケースの破裂を防止することができるように、電池ケース内の圧力が所定値を超えたときに電池ケース内に充満したガスを外部に逃がすための安全機構が設けられている。

【0006】

このような安全機構の1つとして、例えば特開2002-75314号公報に記載されたものが挙げられる。ここに記載されている安全機構は、密閉容器を構成する延性を有する金属製の電池ケースおよび電池蓋の少なくとも一方に形成された通気孔および通気孔に対し連通する座ぐり部と、通気孔の開口端を閉塞する状態で座ぐり部の底面に配置された金属製薄板からなる安全弁体と、座ぐり部の周縁部の材料の塑性変形によって形成され、安全弁体の周縁部を座ぐり部の底面とで密閉状態に挟持固定する固定部とを備えてなることを特徴とするものである。

【0007】

そして、この安全機構では、安全弁体が、電池ケースまたは電池蓋に形成された座ぐり部の周縁部の材料の塑性変形による固定部と座ぐり部の底面との間に自体の周縁部を密閉状態に挟持固定されているので、金属薄板からなる安全弁体を溶接または冷間圧接法などで取り付ける従来の安全機構とは異なり、安全弁体を、ダメージや変形などの悪影響を一切受けることなく安価、且つ精度良く取り付けることができるようになっている。

【0008】

【特許文献1】

特開2002-75314号公報（第4～5頁、第1図）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の安全機構では、安全機構が作動したときに噴出される分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を確実に防止することができないとい

う問題があった。なぜなら、安全機構は、図9に示すように、内部短絡が起こるタイミングとほぼ同時に作動するようになっている。すなわち、安全機構は電池ケースが破裂する寸前まで作動しないようになっているからである。そのため、安全機構が作動すると噴出した分解ガスと内部短絡によるスパークとが反応するおそれがあったのである。

【0010】

また、上記した特開2002-75314号公報に記載された安全機構では、安全弁体の作動圧を低めに設定することができるようになっているが、安全弁体の開弁と内部短絡とが同時に起こった場合には、外部に放出される分解ガスと内部短絡によるスパークとが反応するおそれがあった。

【0011】

そこで、本発明は上記した問題点を解決するためになされたものであり、安全機構の作動時期を制御することにより、内部短絡が起こるより前に安全機構が確実に作動するようにして安全性を高めることができるリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するためになされた本発明に係るリチウムイオン二次電池は、過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出するための安全機構を備えるリチウムイオン二次電池において、安全機構は、内部短絡が発生する以前に作動して電池内部で発生した電解液の分解ガスを外部に放出することを特徴とするものである。

【0013】

このリチウムイオン二次電池では、過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出するための安全機構を備えており、その安全装置機構は、内部短絡が発生する以前に作動して電池内部で発生した電解液の分解ガスを外部に放出する。つまり、内部短絡が発生するよりも早い時期に安全機構が作動するのである。これにより、内部短絡と安全機構の作動とが同時に起きることを確実に防止することができる。このため、電池内部で発生した電解液の分解ガスを早期

に外部に放出することができる。そして、その後過充電が進んで内部短絡が発生する頃には、外部に放出されたガスの濃度が希薄になっている。したがって、外部に放出された電解液の分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を防止することができるので、安全性が向上する。

【0014】

具体的に、安全機構は、内部短絡が発生する10秒以上前に作動するようにすることが望ましい。安全機構の作動時期と内部短絡の発生時期との間に、10秒以上の間隔があれば、外部に放出した分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を確実に防止することができるからである（図3参照）。つまり、こうすることにより、より高い安全性を確保することができるのである。

【0015】

本発明に係るリチウムイオン二次電池においては、安全機構は、設定圧力に達すると開弁する安全弁であることが望ましい。このような安全弁を用いることにより、安全性の高いリチウムイオン二次電池を非常に簡単な構造により実現することができる。なお、安全弁としては、従来から使用されている構成のものを設定圧を変えて使用すればよい。

【0016】

そして、安全弁の開弁圧は、内部短絡が発生する10秒以上前に開弁するように設定すればよい。上記したように、安全弁（安全機構）の作動時期と内部短絡の発生時期との間に、10秒以上の間隔があれば、外部に放出された分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を確実に防止することができるため、非常に高い安全性を確保することができるからである。

【0017】

また、本発明に係るリチウムイオン二次電池においては、電池内に注入する電解液の量が、過充電時における単位時間当たりの分解ガスの発生量に関する変極点が見れる液量以上に設定されていることが望ましい。ここで、本明細書において「分解ガスの発生量に関する変極点」とは、電解液の増量割合に対する過充電時における単位時間当たりの分解ガスの発生割合、つまり図6に示すグラフの傾きが変化する点を意味する。

【0018】

図6で示す例で具体的に説明すると、電解液量が88g未満では、電解液量が増加すると単位時間当たりの分解ガス発生量も比例して増加しているが、電解液量が88g以上になると単位時間当たりの分解ガス発生量が変化しなくなる。つまり、電解液量が88gを境に、電解液の増量割合に対する単位時間当たりの分解ガスの変化割合が変化する。したがって、この例では、分解ガスの発生量に関する変極点は、「88g」となる。

【0019】

電解液の量を増加させるとある一定の量までは、電解液の増加量と過充電時に発生する単位時間当たりのガス発生量とは比例関係を維持する。ところが、増加量が一定量を超えると、単位時間当たりのガス発生量はほとんど変化しなくなる。そして、この変極点が現れる液量よりも電解液が少ないと、リチウムが電極上に析出してデンドライト成長による内部短絡が発生しやすくなる。したがって、変極点が現れる液量以上に電解液の量を設定することにより、リチウムが析出しなくなるので内部短絡が発生し難くなる。また、この変極点が現れる液量以上に設定することにより、安全機構の作動時期から内部短絡の発生時期までに10秒以上確保することができる（図7参照）。したがって、外部に放出された分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を確実に防止することができるため、非常に高い安全性を確保することができる。

【0020】

そして、上記した発明は、車両用の電池として使用されるリチウムイオン二次電池に適用するのが好適である。なぜなら、車両用の電池は大型であり、早期に安全機構を作動させて危険を回避する必要があるからである。また、ガスを放出することができる空間（例えば、ボンネット内など）があるからである。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池を具体化した最も好適な実施の形態について、図面に基づき詳細に説明する。本実施の形態は、自動車用バッテリーに本発明を適用したものである。

【0022】

そこでまず、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池の概略構成を図1に示す。図1は、リチウムイオン二次電池の概略構成を示す斜視図である。本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池10は、図1に示すように、角型形状をなすものであり、電池ケース11の上面に、正極端子12と、負極端子13と、安全機構である安全弁14とが設けられている。

【0023】

電池ケース11は、上面が開口した直方体形状の電池缶11aと、その開口にはめ込まれる蓋板11bとによって構成されている。これら電池缶11aおよび蓋板11bは、電解液に侵されないとともに、容易に変形しない程度の機械的強度を必要とすることから、アルミニウム、アルミニウム合金、あるいはステンレス鋼などが使用される。なお、本実施の形態では、電池ケース11の材質としてアルミニウムを使用している。そして、電池缶11aと蓋板11bとを溶接などによって接合することにより、電池ケース11を密閉構造としている。

【0024】

このリチウムイオン二次電池10の諸元を図2に示す。リチウムイオン二次電池10は、図2に示すように、容量が12Ah、内部抵抗が1.5mΩの電池である。そして、リチウムイオン二次電池10の外形寸法は、120mm(W)×100mm(H)×25mm(D)であり、電池ケース11に使用しているアルミニウムの厚さが1mmであるから、その内容積は118mm(W)×98mm(H)×13mm(D)=266mLとなっている。なお、リチウムイオン二次電池10におけるデッドスペースは、約95mLとなっている。

【0025】

ここで、電池ケース11内に、電解液とともに挿入される電極体(図示せず)は、集電箔の表面に起電反応の素となる活物質を層状に形成させて正極および負極をセパレータを介して積層させたものである。電極の積層方法としては、正極および負極ともに数枚から数十枚を使用し、この正極および負極を1枚ずつ交互に積み重ねるように積層しても良いし(積層型)、帯状の長い正極および負極を1枚ずつ使用し、この正極および負極をロール状あるいは扁平ロール状に巻回す

るように積層しても良い（巻回型）。

【0026】

そして、蓋板 11b には 2 つの貫通孔が形成されており、これらの貫通孔から正極端子 12 と負極端子 13 とが突出して固定されている。これら正極端子 12 と負極端子 13 とは、電極体に接続されている。

【0027】

また、電池ケース 11 の上面、すなわち蓋板 11b に設けられた安全弁 14 は、金属箔に溝が形成されたものである、電池ケース 11 内の圧力が所定値に達すると溝の部分が裂けることにより開弁する構造になっている。これにより、安全弁 14 は、過充電状態になって電解液が分解され、その分解ガスが電池ケース 11 内に充満して、電池ケース 11 内の圧力が上昇して所定値に達すると開弁し、充満した分解ガスを外部に放出するようになっている。そして、この安全弁 14 は、内部短絡が発生する 10 秒以上前に開弁するようになっている。これにより、安全弁 14 の開弁と内部短絡とが同時に起こらないようになっている。

【0028】

このように、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 10 では、安全弁 14 の開弁時期を制御することにより、内部短絡の発生時期よりも 10 秒以上早めに安全弁 14 を開弁させている。これにより、外部に放出される分解ガスの濃度を内部短絡が起こるまでに希薄化させている。このようにして、内部短絡が起こったときに発生するスパークと外部に放出された分解ガスが反応しないようにしている。

【0029】

ここで、安全弁 14 の開弁を、内部短絡が発生する 10 秒以上前に行う理由について説明する。発明者は、安全弁の開弁時期をどのように設定すれば高い安全性が得られるかを検討するために、安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差と発火確率とにおける関係を実験により調べた。その実験結果を図 3 に示す。なお、発火確率とは、外部に放出された分解ガスと内部短絡によるスパークとが反応して発火した割合を示したものである。

【0030】

図3に示すように、安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差が10秒未満になると、発火確率が急激に高くなることがわかる。そして、時間差が短くなるにしたがって、発火確率が高くなることもわかる。その一方、時間差が10秒以上あれば、発火確率が0%になることがわかる。すなわち、この実験により発明者は、安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差を10秒以上確保することにより、発火確率が0%になる、言い換えると、外部に放出された分解ガスと内部短絡によるスパークとが反応せずに電池ケースが破裂することがないことを突き止めた。したがって、安全弁14の開弁を、内部短絡が発生する10秒以上前に行うこととしたのである。

【0031】

そして、このように安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差を時間差を10秒以上確保することにより、外部に放出された分解ガスと内部短絡によるスパークとが確実に反応することがなくなるので、電池ケースが破裂することを防止することができる。つまり、安全性を向上させることができる。

【0032】

次に、安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差を10秒以上確保するための具体的な方策について説明する。まず第1の策として、安全弁14の開弁圧を低めに設定して、安全弁14を早めに開弁させる方法について説明する。発明者は、安全弁14の開弁圧をいくつに設定するのが良いかを検討するための実験を行った。この実験は、開弁圧を変化させたときにおける安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差について調べたものである。その実験結果を図4に示す。図4において、開弁圧を x とし、時間差を y として近似式を用いて、時間差 y を10秒以上確保することができる開弁圧 x を求めてみた。

【0033】

充電電流が50Aの場合には、

$$y = -0.00003x^6 + 0.00011x^5 + 0.02645x^4 - 0.60881x^3 \\ + 5.3681x^2 - 22.837x + 527.16$$

となるから、時間差 y が $y = 10$ 秒以上となる開弁圧 x は、 $x = 0.911$ MPa以下となる。

【0034】

同様に、充電電流が 80 A の場合には、

$$y = 0.00012x^6 - 0.00674x^5 + 0.14331x^4 - 1050521x^3 \\ + 8.1251x^2 - 22.042x + 309.9$$

となるから、時間差 y が $y = 10$ 秒以上となる開弁圧 x は、 $x = 0.812$ MPa 以下となる。

【0035】

ここで、図 4 からわかるように、開弁圧 x と時間差 y との関係には電流依存性がある。このため、安全弁の開弁圧は、最大充電電流で設計する必要がある。そして、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 10 の最大充電電流は 50 A であるから、上記したようにして開弁圧 x を求めた上で安全性を考慮して、安全弁 14 の開弁圧を 0.54 MPa に設定した。

【0036】

そして、安全弁 14 の開弁圧を 0.54 MPa に設定し、過充電（充電電流 50 A）を行ったところ、図 5 に示すように、内部短絡が発生する約 9.5 秒前に安全弁 14 が開弁して、電池ケース 11 内に充満していた分解ガスが外部に放出された。その結果、内部短絡によるスパークと放出された分解ガスとが反応することなかった。また、電池ケース 11 も破裂しなかった。したがって、安全弁 14 の開弁圧を 0.54 MPa に設定することにより、内部短絡が起こる 10 秒以上前に安全弁 14 を開弁させることができ、その結果として非常に高い安全性を確保することができる。

【0037】

続いて、第 2 の策として、電解液の量を調整する方法について説明する。具体的には、電解液の量を、過充電状態となった場合に発生する単位時間当たりの分解ガス発生量に関する変極点が現れる液量以上に設定すればよい。なお、安全弁 14 の開弁圧は、従来と同様の値（0.15 MPa）に設定している。

【0038】

ここで、「分解ガスの発生量に関する変極点」とは、電解液の増量割合に対する過充電時における単位時間当たりの分解ガスの発生割合、つまり図 6 に示すグ

ラフの傾きが変化する点を意味する。図6で示す例で具体的に説明すると、電解液量が88g未満では、電解液量が増加すると単位時間当たりの分解ガス発生量も比例して増加しているが、電解液量が88g以上になると単位時間当たりの分解ガス発生量が変化しなくなる。つまり、電解液量が88gを境に、電解液の増量割合に対する単位時間当たりの分解ガスの変化割合が変化する。したがって、この例では、分解ガスの発生量に関する変極点は、「88g」となる。

【0039】

一般的に、電解液の液量が不足していると電極上にリチウムが析出し、デンドライト成長による内部短絡が発生しやすくなる。そして、単位時間当たりの分解ガス発生量に関する変極点よりも少ない液量になるとリチウムが析出し始める（図7参照）。このため、電解液の量は、充電状態となった場合に発生する単位時間当たりの分解ガス発生量に関する変極点が現れる液量以上に設定することが必要なのである。

【0040】

そして、発明者は、電解液の量をいくつに設定するのが良いかを検討するための実験を行った。この実験は、電解液の量を変化させたときにおける安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差について調べたものである。その実験結果を図7に示す。図7において、電解液の液量を x とし、時間差を y として近似式を用いて、時間差 y を10秒以上確保することができる電解液の液量 x を求めてみた。

【0041】

充電電流が50Aの場合には、

$$y = 8.0869x - 512.67$$

となるから、時間差 y が $y = 10$ 秒以上となる電解液の液量 x は、 $x = 65$ g 以上となる。

【0042】

同様にして、充電電流が80Aの場合には、

$$y = 3.3136x - 204.42$$

となるから、時間差 y が $y = 10$ 秒以上となる電解液の液量 x は、 $x = 65$ g 以

上となる。

【0043】

そして、上記したように、電解液の液量は、充電状態となった場合に発生する単位時間当たりの分解ガス発生量に関する変極点が現れる液量以上に設定する必要があることと、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池10の最大充電電流が50Aであること等を考慮して、電解液の量を95gに設定した。

【0044】

そして、電解液を95g注入して、過充電（充電電流50A）を行ったところ、図8に示すように、内部短絡が発生する約95秒前に安全弁14が開弁して、電池ケース11内に充満していた分解ガスが外部に放出された。その結果、内部短絡によるスパークと放出された分解ガスとが反応することもしなかった。また、電池ケース11も破裂しなかった。したがって、電解液の量を95gに設定することにより、内部短絡が起こる10秒以上前に安全弁14を開弁させることができ、その結果として非常に高い安全性を確保することができる。このように、開弁圧を調整する代わり電解液の量を調整することによっても、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。

【0045】

なお、上記した策の他に、内容積のデッドスペースを低減することにより、安全弁14の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差を増やすこともできる。また、上記した安全弁14の開弁圧の低下、電解液の調整、および内容積のデッドスペースの低減を任意に組み合わせることによって、安全弁14の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差を増やすこともできる。このように各方策を組み合わせる場合には、同一レート（電池容量と充電電流との比）で過充電を行ったとき、安全弁14の開弁時間（過充電開始から開弁するまでの時間）、短絡時間（過充電開始から内部短絡が発生するまでの時間）に、

$$\begin{aligned} (\text{開弁時間}) &= (\text{開弁圧}) \propto (\text{ガス発生量}) \\ &\propto (\text{デッドスペース}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{短絡時間}) &= (\text{セパレータの耐熱温度 (溶解温度)}) \\ &\propto (\text{単位時間当たりの温度上昇}) \end{aligned}$$

となる関係が成立することを考慮して、

$$(\text{短絡時間}) - (\text{開弁時間}) \geq 10 \text{ 秒}$$

が成立するように電池設計を行う必要がある。

【0046】

以上、詳細に説明したように本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 10 は、過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出するための安全弁 14 を備えており、その安全弁 14 の開弁圧を 0.54 MPa に設定している。これにより、過充電時に内部短絡が起こる約 95 秒前に安全弁 14 が開弁して、電解液の分解ガスを外部に放出される。

【0047】

また、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 10 では、安全弁 14 の開弁圧を従来と同様の値から変更しない場合には、電解液の量を 95 g に設定することにより、過充電時に内部短絡が起こる約 95 秒前に安全弁 14 を開弁させることもできる。

【0048】

このように、安全弁 14 の開弁圧の調節、電解液の量の調整、あるいはデッドスペースの低減により、内部短絡が起こる 10 秒以上前に安全弁 14 を開弁させることにより、内部短絡が発生する頃には、外部に放出された分解ガスの濃度を希薄にさせることができるので、分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応が起こらないようにすることができる。これにより、電池ケース 11 が破裂するようなこともない。したがって、非常に安全性の高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0049】

なお、上記した実施の形態は単なる例示にすぎず、本発明を何ら限定するものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能であることはもちろんである。また、上記した実施の形態において例示した具体的な数値（開弁圧や電解液の液量など）は、単なる一例であってその数値に限定されるものではない。すなわち、これらの数値は、電池の諸元によって最適な値が決定されるのである。

【0050】**【発明の効果】**

以上説明した通り本発明に係るリチウムイオン二次電池によれば、過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出するための安全機構を備えるリチウムイオン二次電池において、安全機構は、内部短絡が発生する以前に作動して電池内部で発生した電解液の分解ガスを外部に放出するので、電池内部で発生した電解液の分解ガスを早期に外部に放出することができる。そして、その後過充電が進んで内部短絡が発生する頃には、外部に放出されたガスの濃度が希薄になっているため、外部に放出された展開液の分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を防止することができるので、安全性が向上する。

【0051】

そして、本発明に係るリチウムイオン二次電池によれば、安全機構は、内部短絡が発生する10秒以上前に作動するようにしているので、外部に放出した分解ガスと内部短絡によるスパークとの反応を確実に防止することができる。したがって、より高い安全性を確保することができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

実施の形態に係るリチウムイオン二次電池を示す斜視図である。

【図2】

実施の形態に係るリチウムイオン二次電池の諸元を示す表である。

【図3】

安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差と発火確率とにおける関係を示すグラフである。

【図4】

安全弁の開弁圧に対する安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差との関係を示すグラフである。

【図5】

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池において、安全弁の開弁圧を0.54MPaに設定したときの過充電時における電池内圧および電圧の変化を示す

グラフである。

【図 6】

電解液の量に対する安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差との関係を示すグラフである。

【図 7】

電解液の量に対する安全弁の開弁時期と内部短絡の発生時期との時間差との関係を示すグラフである。

【図 8】

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池において、電解液の量を 95 g に設定したときの過充電時における電池内圧および電圧の変化を示すグラフである。

【図 9】

従来のリチウムイオン二次電池の過充電時における電池内圧および電圧の変化を示すグラフであり、シャットダウンと内部短絡が同時に起こる場合を示すものである。

【図 10】

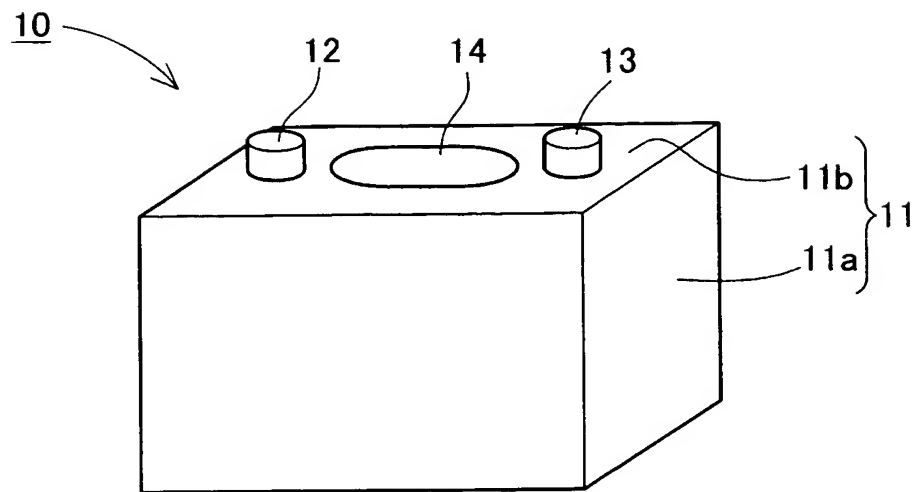
従来のリチウムイオン二次電池の過充電時における電池内圧および電圧の変化を示すグラフであり、シャットダウンと内部短絡が同時に起こらない場合を示すものである。

【符号の説明】

- 10 リチウムイオン二次電池
- 11 電池ケース
 - 11a 電池缶
 - 11b 蓋板
- 12 正極端子
- 13 負極端子
- 14 安全弁

【書類名】 図面

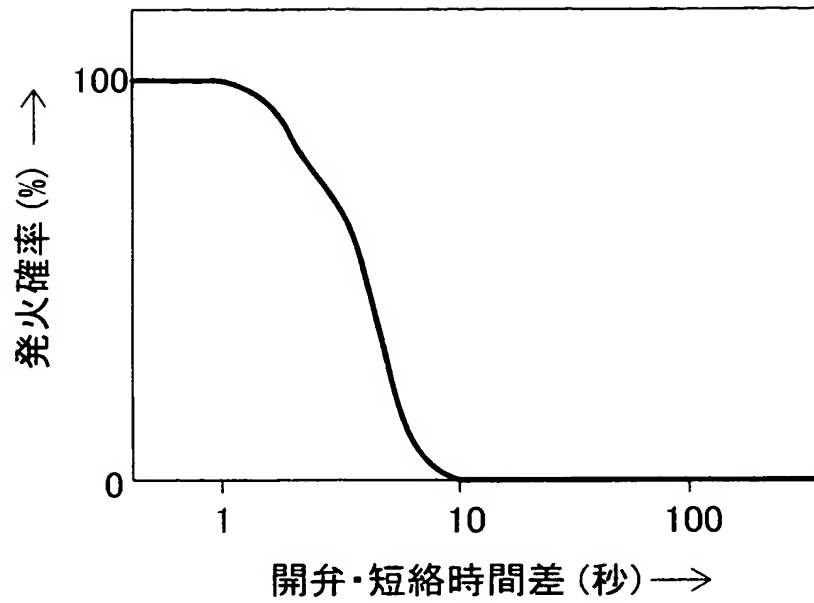
【図 1】



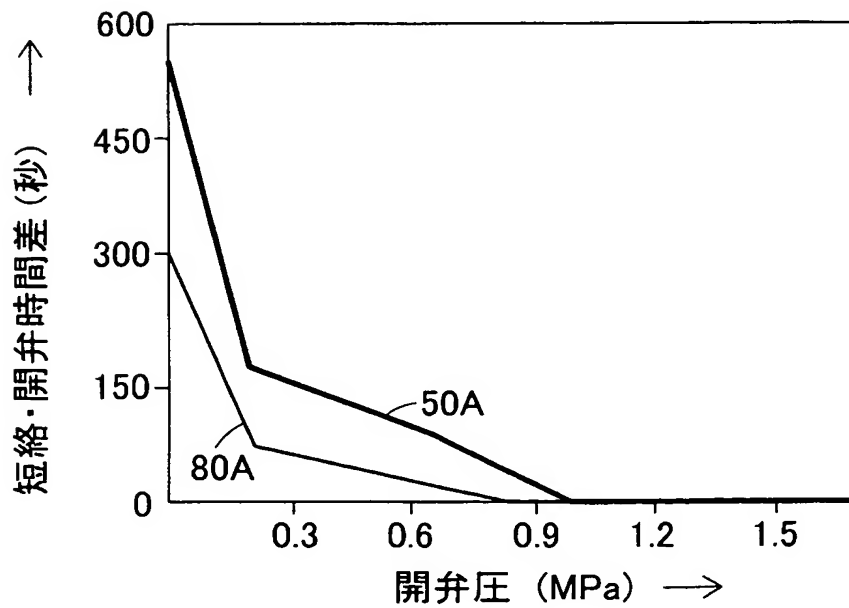
【図 2】

容量	内部抵抗	外形寸法	容器材質	内容積 デットスペース
12Ah	1.5m Ω	120(W)×100(H)×25(D)	アルミ	約95ml

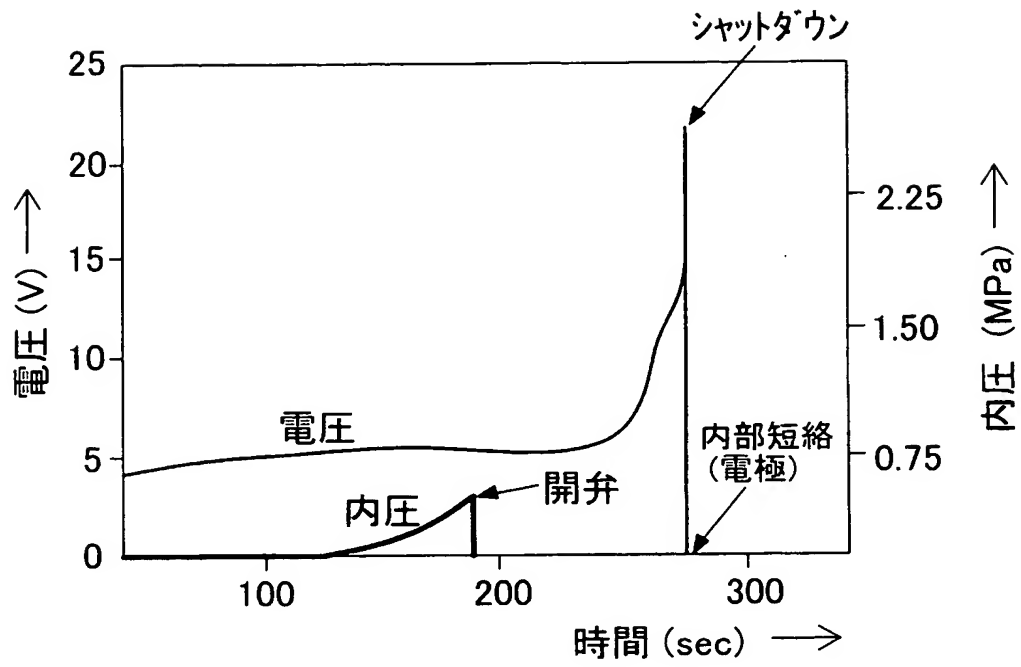
【図 3】



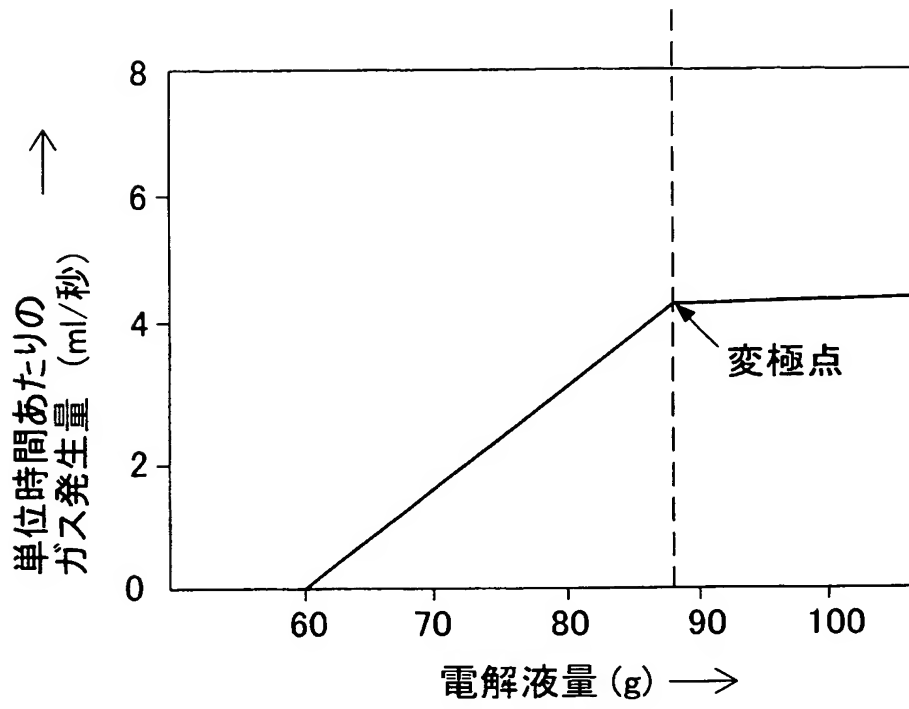
【図 4】



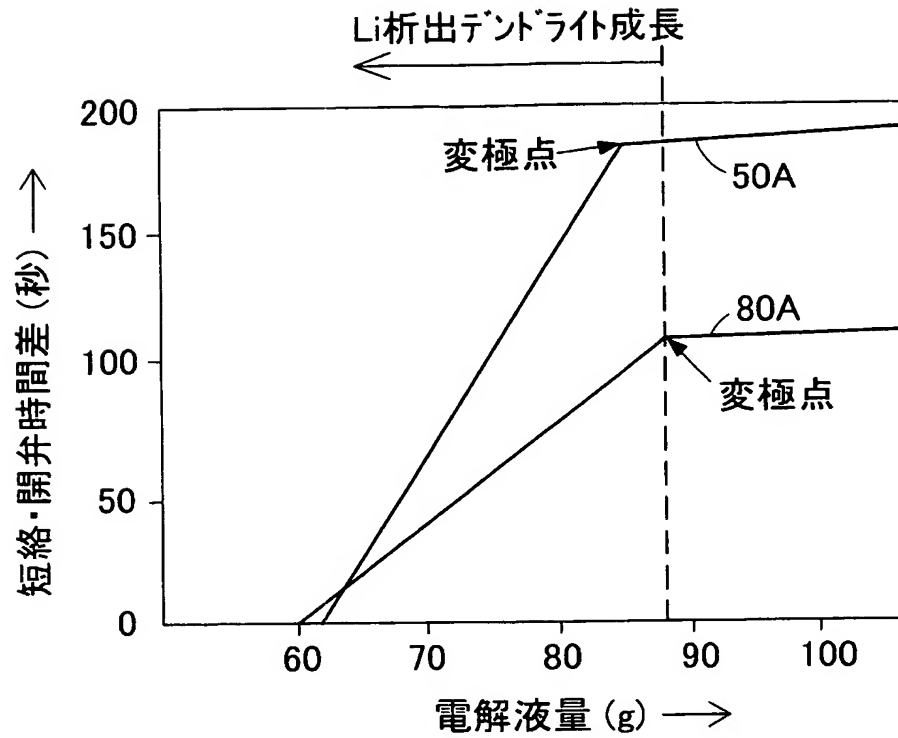
【図 5】



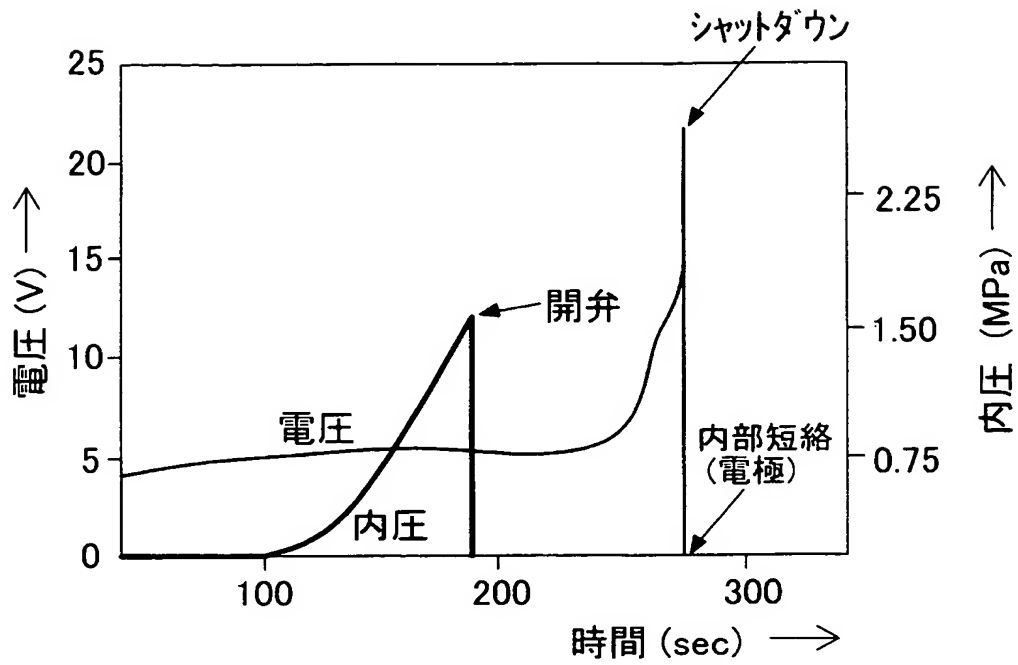
【図 6】



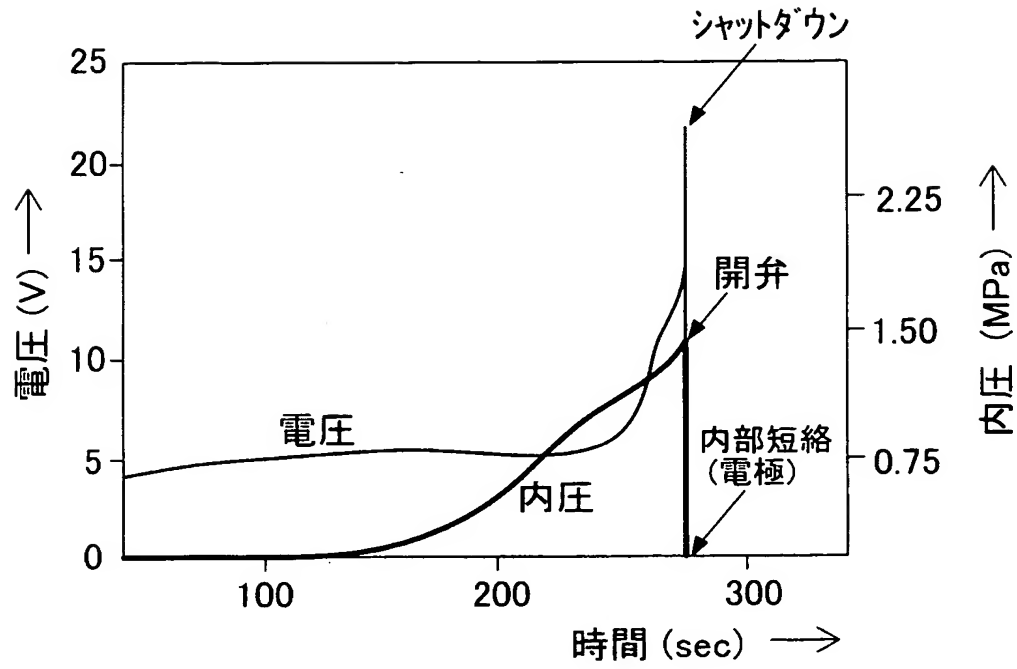
【図 7】



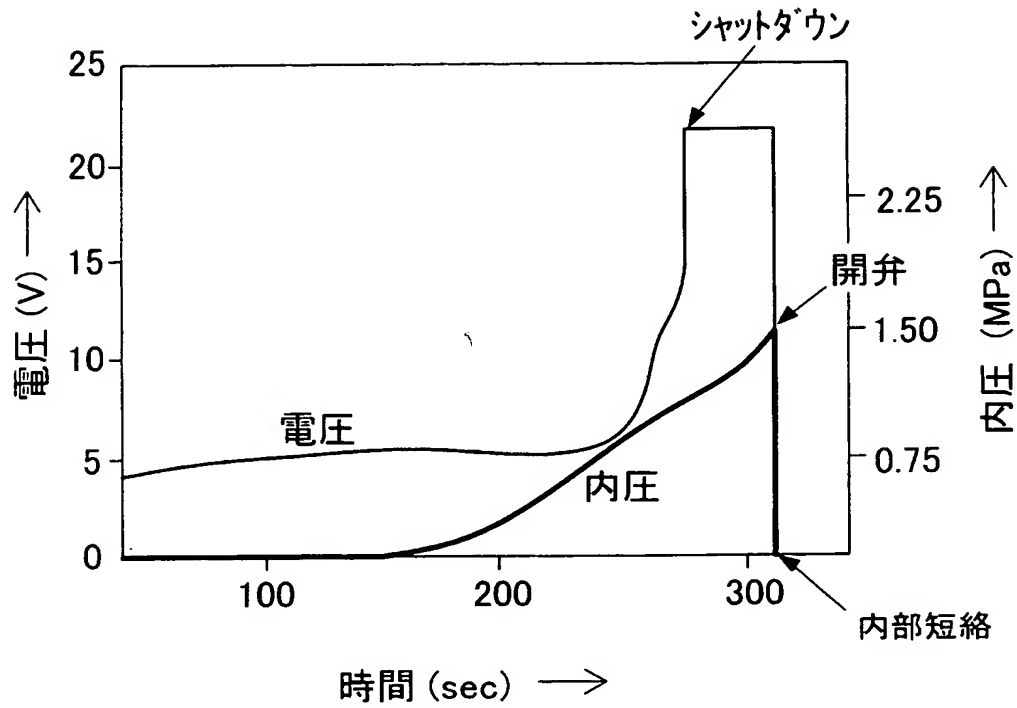
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全機構の作動時期を制御することにより、内部短絡が起こるより前に安全機構が確実に作動するようにして安全性を高めることができるリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池 10 に、過充電時に電池内部で発生する電解液の分解ガスを外部に放出するための安全弁 14 を備けて、その安全弁 14 の開弁圧を 0.54 MPa に設定することにより、過充電時に内部短絡が起こる約 95 秒前に安全弁 14 が開弁させて、早期に電解液の分解ガスを外部に放出させる。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 3 - 0 3 2 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社